

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-252315

⑮ Int. Cl.⁵

C 01 G 23/07

識別記号

府内整理番号

7158-4G

⑯ 公開 平成3年(1991)11月11日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高純度酸化チタンの製造方法

⑮ 特 願 平2-46422

⑮ 出 願 平2(1990)2月27日

⑯ 発明者 揚 修一 兵庫県尼崎市東浜町1番地 大阪チタニウム製造株式会社
内⑯ 発明者 岡 本 昇 兵庫県尼崎市東浜町1番地 大阪チタニウム製造株式会社
内

⑯ 出願人 大阪チタニウム製造株式会社 兵庫県尼崎市東浜町1番地

⑯ 代理人 弁理士 穂上 照忠 外1名

明細書

1. 発明の名称

高純度酸化チタンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 四塩化チタンと酸素と水素の混合気体を気相反応させてチタン酸化物を製造する方法であって、上記混合気体中の水素の比率を変えてチタン酸化物中のルチルの含有比率を調整することを特徴とする高純度酸化チタンの製造方法。

(2) 四塩化チタンと酸素と濃度を15~17vol.%に調整した水素とを気相反応させることを特徴とするルチル含有比率が99%以上の高純度酸化チタンの製造方法。

(3) 四塩化チタンと酸素と濃度を15vol.%未満もしくは17vol.%を超える30vol.%以下に調整した水素とを気相反応させることを特徴とするアナターゼを含む高純度酸化チタンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、四塩化チタン($TiCl_4$)と酸素(O_2)と

水素(H_2)とを反応させてルチル型およびルチル型とアナターゼ型の混在した高純度の酸化チタン(TiO_2)を製造する方法に関する。

(従来の技術)

酸化チタンの結晶型には正方晶のルチル(安定相)とアナターゼ(準安定相)および斜方晶のブルッカイト(準安定相)の3種があり、用途によってそれに適した結晶型を有するものが使用されている。

すなわち、酸化チタンを顕料や製紙用に使用する場合はアナターゼ型のものが適しており、コンデンサ、圧電体、サーミスター等の電子材料の原料として使用する場合はルチル含有比率の高い高ルチル型が好ましく、しかも純度の高いことが必要であるとされている。

酸化チタンの製造方法としては、イルメナイト鉱($FeTiO_3$)などの原料鉱石に濃硫酸を作用させて生成した硫酸チタニル($TiOSO_4$)を加水分解し、生成したメタチタン酸($TiO(OH)_2$)を焼成する硫酸法と、ルチル鉱など TiO_2 品位の高い原料鉱石を塩素

化し、生成した四塩化チタンに酸素を反応させる塩素法があるが、高ルチル型の酸化チタンは塩化アルミニウム(Al₂O₃)の存在のもとで四塩化チタンと酸素を反応させる塩素法により製造されている。さらに、特公昭64-9245号公報には、三塩化りん(PCl₃)を塩化アルミニウムの添加後で、しかも四塩化チタンの少なくとも80%が酸化チタンに転化した時点で添加することによりルチル化率の高い酸化チタンを製造する方法が開示されている。

また、特開昭56-41832号公報では不活性ガスで希釈した水蒸気および四ハロゲン化チタンとハロゲン化第二錫あるいは四ハロゲン化けい素を気相で反応させ種々のルチル化率を有する酸化チタンを製造する方法が提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら前記の塩化アルミニウムの存在のもとで、四塩化チタンと酸素を反応させる方法においては、ルチル含有比率の高い酸化チタンを得るために塩化アルミニウムを加えているので、こ

の塩化アルミニウムが酸化され、酸化アルミニウム(Al₂O₃)として酸化チタン中に残留し、酸化チタンの純度を低下させる(98%程度になる)。そのため、高ルチル化していても電子材料の原料としては使用できなかった。ただし、酸化チタンが顔料(白色)として使用される場合は、酸化アルミニウムも白色であり、顔料としての特性を損なうこともないので問題はないとしている。

また、特開昭56-41832号公報に記載された方法においても、ハロゲン化第二錫あるいは四ハロゲン化けい素が酸化されて酸化チタン中に不純物として混入する他、ルチル化率が十分高いとはいえない欠点があった。

本発明の目的は、電子材料の原料として使用できる高純度でしかもルチル化率の高い酸化チタンの製造方法、および用途面からの必要性に応じ、種々のルチル/アナターゼ比率を有する高純度の酸化チタンを製造する方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記の目的を達成するため、本発明者らは四塩

化チタンと酸素との気相反応について研究を重ね、反応系に水素を添加することにより、得られる酸化チタンのルチル含有比率が増大することを確認した。すなわち、気相反応時の水素の濃度を調整することにより生成する酸化チタンのルチル/アナターゼ比率をコントロールすることができ、かつルチル含有比率が99%以上の酸化チタンを得ることも可能であることを見いだした。

本発明は上記の知見に基づいてなされたもので、その要旨は下記①、②および③の高純度酸化チタンの製造方法にある。

- ① 四塩化チタンと酸素と水素の混合気体を気相反応させてチタン酸化物を製造する方法であって、上記混合気体中の水素の比率を変えてチタン酸化物中のルチルの含有比率を調整することを特徴とする高純度酸化チタンの製造方法。
- ② 四塩化チタンと酸素と濃度を15~17vol.%に調整した水素とを気相反応させることを特徴とするルチル含有比率が99%以上の高純度酸化チタンの製造方法。

③ 四塩化チタンと酸素と濃度を15vol.%未満もしくは17vol.%を超える30vol.%以下に調整した水素とを気相反応させることを特徴とするアナターゼを含む高純度酸化チタンの製造方法。

前記の四塩化チタンは鉄(Fe)その他の不純物を含有しない高純度の四塩化チタンを用いる。

酸素は純酸素あるいは窒素(N₂)、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)等不活性ガスで希釈された酸素(希釈酸素)を使用する。

水素は純水素を使用する。また、前記の水素濃度は反応容器に供給する四塩化チタン、酸素および水素の量(希釈用のN₂、Ar、Heを含まないガス量)に対する水素の容量%である。

この水素の濃度は、生成する酸化チタンの結晶型に大きな影響を及ぼす。

第1図は、後述する実施例の試験結果で、水素濃度と酸化チタン中のルチル含有比率との関係を示すグラフである。同図から、水素濃度を15~17vol.%にすればルチル化率99%以上で、実質的にルチル型の酸化チタン粉末が得られ、また、水素

濃度を15vol.%未満もしくは17vol.%を超える30vol.%以下にすると、水素濃度に応じてルチル化率を任意に定め、ルチルとアナターゼの混在した酸化チタン粉末が得られることがわかる。

第2図は本発明方法を実施するための装置の一例の構成を示す概略図である。同図において、1は常温で液体の四塩化チタンを気化させる蒸発器、21および22はそれぞれ四塩化チタンと水素および酸素(あるいは希釈酸素)を所定温度に加熱する石英製の予熱管、3は予熱ヒーター、4はこれらのガスを混合し、反応させる十字流混合部、5は反応管、6は反応管5を出た酸化チタン粉末を含む排ガスに室温の塩素ガス(C₂,)を混合して冷却する冷却管である。

反応管5は耐熱合金を基材とし、その内部にガス遮断用の石英管が取りつけられている。反応管5の外側にはジャケットが設けられ、この中に冷却用の液体を送通して空冷、水冷、あるいは温水冷却ができるようになっている。

(作用)

はガス状なので酸化チタン粉末内に取り込まれ残留することなく、不純物を含まない高純度の酸化チタンを得ることができる。

酸化チタン粉末はバグフィルターで捕集され、ガスと分離されて回収される。捕集された直後の酸化チタンには少量(0.01~1.0%)の吸着塩化物が存在しているが、この吸着塩化物は200~500°Cで1時間程度の熱処理を行うことにより簡単に除去できる。熱処理方法としては、真空熱処理や、空気中、窒素雰囲気中、アルゴン雰囲気中での加熱処理や、乾燥スチーム処理などが通用できる。このような熱処理を行うことにより塩素濃度が0.003%以下の酸化チタンを得ることができる。

(実施例)

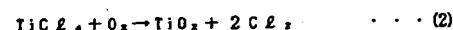
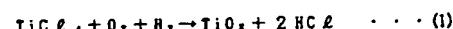
前記第2図に示した装置により四塩化チタンと酸素と水素を気相で反応させ、酸化チタンを製造する試験を行った。第1表に試験条件を示す。A~Iは実施例、J~Nは水素を添加しない比較例である。

なお、同表における滞留時間とは、反応管(長

上記の装置により酸化チタンを製造するには、まず、常温で液体の四塩化チタンを蒸発器1で気化し、予熱管21に導入する。所定濃度になるように予め定めた量の水素も同時に導入する。一方、純酸素あるいは不活性ガスで希釈した酸素は予熱管22に導入する。

予熱温度は、750°C以下の低温では未反応の四塩化チタンが多量に排出されるので、800°C以上とすることが必要である。

これらの予熱された四塩化チタン、水素および酸素(あるいは希釈酸素)は十字流混合部3で混合される。混合と同時にこれらのガスは下記(1)、(2)の反応式に基づいて反応し、微粉状の酸化チタンを生成する。



生成した酸化チタン粉末は反応管5を経て、排ガスと共に冷却管6に導かれ、塩素、窒素などと混合され冷却される。

前記(1)、(2)式において生成する塩化水素、塩素

さ1.2m)を通過する間の所要時間である。

試験結果を第2表に示す。ルチル含有比率とは、得られた酸化チタンのX線回折におけるルチル型結晶に対応するピークの面積とアナターゼ型結晶に対応するピークの面積を求め、下記(2)式から算出した比率である。

$$\text{ルチル含有比率}(\%) = \frac{S_L}{S_L + S_A} \times 100 \quad \dots \dots (2)$$

ただし、S_L : ルチル型結晶に対応するピークの面積

S_A : アナターゼ型結晶に対応するピークの面積

第1表および第2表から明らかのように、比較例(J~N)ではルチル比率60%が最大であるのに対し、本発明例(A~I)では水素濃度を変えることによりルチル比率を広範囲にコントロールすることが可能で、水素濃度を15~17vol.%とするとルチル含有比率を99~100%まで高めることができる。なお、酸化チタンの粒径については本発明例と比較例の間に明確な差は認められなかった。

第2表に示した試験結果を図示したのが前記の
第1図である。
(以下、余白)

第 1 表

	TiC-L ₂ -O ₂	希釈 Ar (%)	H ₂ (vol. %)	予熱温度 (°C)	反応部温度 (°C)	滞留時間 (sec)
本発明例	A 1 : 1.5	0	2	1000	1300	0.05
	B 1 : 1.5	0	7.4	1000	1300	0.05
	C 1 : 1.5	0	15	1050	1300	0.05
	D 1 : 1.5	0	26	1050	1300	0.05
	E 1 : 1.5	50	15	1050	1300	0.05
	F 1 : 1.5	0	0.5	1000	1300	0.05
	G 1 : 1.5	0	20	1000	1300	0.05
	H 1 : 1.5	0	23	1000	1300	0.05
	I 1 : 1.5	0	16	1000	1300	0.05
	J 1 : 1.5	0	—	850	1200	0.1
比較例	K 1 : 1.5	0	—	1000	1300	0.05
	L 1 : 2	0	—	1050	1300	0.05
	M 1 : 1.5	50	—	1050	1300	0.05
	N 1 : 1.5	50	—	1050	1300	0.02

第 2 表

	ルチル比率 (%)	TiO ₂ の粒径 (μm)
本発明例	A 25	0.5
	B 62	0.6
	C 99	0.6
	D 48	0.4
	E 100	0.5
	F 9	0.5
	G 91	0.5
	H 77	0.4
	I 100	0.5
	J 8	0.6
比較例	K 12	0.5
	L 13	0.4
	M 60	0.4
	N 53	0.3

(発明の効果)

本発明方法を適用することにより、コンデンサ、圧電体等の電子材料の原料として好適なルチル比率99%以上の、しかも高純度の酸化チタンを製造することができる。さらに、反応系の水素濃度を調整することによりルチル／アナターゼ比率を広範囲に変えることも可能で、用途に応じ最適の結晶型を有する酸化チタンを提供することが可能である。

4. 図面の簡単な説明

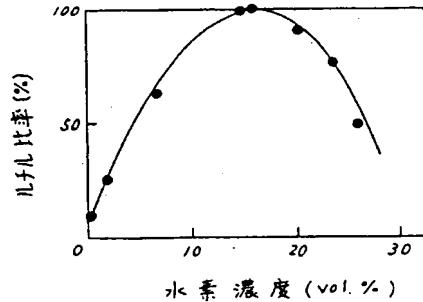
第1図は、本発明方法の実施例における水素濃度とルチル含有比率の関係を示すグラフである。

第2図は、本発明方法を実施するための装置の一例の構成を示す概略図である。

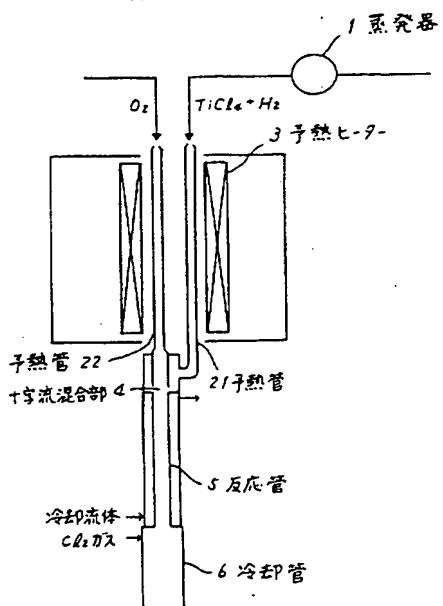
出願人 大阪チタニウム製造株式会社

代理人 弁理士 穂上照忠 (ほか1名)

第1図



第2図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.